

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089721

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

C08G 63/91
C08J 5/00
C08K 3/34
C08L 67/00
// C08L101/16

(21)Application number : 2002-121889

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.04.2002

(72)Inventor : YAMADA SHINICHIRO
FUJIIHARA HIROKO
MORI HIROYUKI
NOGUCHI TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 2001208456 Priority date : 09.07.2001 Priority country : JP

(54) POLYESTER MOLDED PRODUCT FOR HOUSING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable plastic material, especially a biodegradable polyester material, ensuring long-term reliability, and further to provide a molded product derived from the material.

SOLUTION: The biodegradable plastic material is obtained by treating the biodegradable plastic material with a compound reactable with active hydrogen in the biodegradable plastic material. The molded product of the biodegradable plastic material is obtained from the biodegradable plastic material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-89721

(P 2 0 0 3 - 8 9 7 2 1 A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003. 3. 28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト' (参考)
C08G 63/91	ZBP	C08G 63/91	ZBP 4F071
C08J 5/00	CFD	C08J 5/00	CFD 4J002
C08K 3/34		C08K 3/34	4J029
C08L 67/00		C08L 67/00	4J200
// C08L101/16		101/16	

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全14頁)

(21) 出願番号	特願2002-121889 (P 2002-121889)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成14年4月24日 (2002. 4. 24)	(72) 発明者	山田 心一郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-208456 (P 2001-208456)	(72) 発明者	藤平 裕子 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(32) 優先日	平成13年7月9日 (2001. 7. 9)	(74) 代理人	100077012 弁理士 岩谷 龍
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筐体用ポリエステル成形物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、長期信頼性を確保できる生分解性プラスチック素材、特に生分解性ポリエステル素材、さらにはこれに由来する成形物を提供することにある。

【解決手段】 生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材および同素材から得られる生分解性プラスチック成形物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材。

【請求項 2】 生分解性プラスチック素材が、生分解性ポリエステル素材であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 3】 生分解性プラスチック素材が、①生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの共重合体または②生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 4】 活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材の酸価が、0.5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 5】 温度 80℃、相対湿度 80% の恒温恒湿条件下で 48 時間エージングしても、酸価の上昇が 0.2 以下、かつ分子量の低下が 10% 以内であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 6】 活性水素が、生分解性プラスチック素材におけるカルボキシル基、水酸基、アミノ基およびアミド結合から選ばれる 1 つもしくは 2 以上の原子団に起因することを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 7】 活性水素と反応し得る化合物が、カルボジミド基をもつ架橋剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 8】 カルボジミド基をもつ架橋剤が、ジシクロヘキシルカルボジミドまたはジイソプロピルカルボジミドであることを特徴とする請求項 7 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 9】 珪酸塩類が含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 10】 珪酸塩類の二酸化ケイ素含有率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 11】 珪酸塩類が、平均粒径 50 μm 以下の粒子状を呈することを特徴とする請求項 9 に記載の生分解性プラスチック素材。

【請求項 12】 生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材を成形した生分解性プラスチック成形物。

【請求項 13】 生分解性プラスチック素材が、生分解性ポリエステル素材であることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 14】 生分解性プラスチック素材が、①生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの共重合体または②生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を

有する生分解性ポリマーとの混合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 15】 電気製品の筐体である請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 16】 活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材の酸価が、0.5 以下であることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 17】 温度 80℃、相対湿度 80% の恒温恒湿条件下で 48 時間エージングしても、酸価の上昇が 0.2 以下、かつ分子量の低下が 10% 以内であることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 18】 活性水素が、生分解性プラスチック素材におけるカルボキシル基、水酸基、アミノ基およびアミド結合から選ばれる 1 つもしくは 2 以上の原子団に起因することを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 19】 活性水素と反応し得る化合物が、カルボジミド基をもつ架橋剤であることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 20】 カルボジミド基をもつ架橋剤が、ジシクロヘキシルカルボジミドまたはジイソプロピルカルボジミドであることを特徴とする請求項 19 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 21】 珪酸塩類が含有されていることを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 22】 珪酸塩類の二酸化ケイ素含有率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 21 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 23】 珪酸塩類が、平均粒径 50 μm 以下の粒子状を呈することを特徴とする請求項 21 に記載の生分解性プラスチック成形物。

【請求項 24】 生分解性プラスチック素材に、溶融前、溶融時または溶融後に活性水素と反応し得る化合物を添加し混合した後、成形することを特徴とする生分解性プラスチック成形物の製造方法。

【請求項 25】 成形が、フィルム成形、押出成形または射出成形により行われることを特徴とする請求項 24 に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。

【請求項 26】 生分解性プラスチック素材に、溶融前、溶融時または溶融後に活性水素と反応し得る化合物および珪酸塩類を同時にまたは別々に添加し混合した後、成形することを特徴とする生分解性プラスチック成形物の製造方法。

【請求項 27】 成形が、フィルム成形、押出成形または射出成形により行われることを特徴とする請求項 26 に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。

【請求項 28】 珪酸塩類の二酸化ケイ素含有率が 50

%以上であることを特徴とする請求項26に記載の生分解性プラスチック成形体の製造方法。

【請求項29】 珪酸塩類が、平均粒径50μm以下の粒子状を呈することを特徴とする請求項26に記載の生分解性プラスチック成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性を向上させた生分解性プラスチック素材および同素材を使用した生分解性プラスチック成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチックはいまや生活と産業のあらゆる分野に浸透しており、全世界の年間生産量は約1億トンにも達している。その大半は使用後廃棄されており、これが地球環境を乱す原因の1つとして認識されてきた。現在、その解決策として最も注目されているのが、プラスチックリサイクルと生分解性ポリマーの利用である。

【0003】プラスチックリサイクルについては、使用済み電気製品をリサイクルするため、家電リサイクル法が2001年4月からスタートしたが、テレビ、冷蔵庫、クーラー、洗濯機の4つの大型電気製品を除いて、廃棄物を回収しリサイクルをすることは行われておらず、また法的規制もない。そのため、ほとんどの電気製品は廃棄時に不燃ゴミとして捨てられる。たとえば形状が小型でも、販売数が多い場合には全体として多量の廃棄物が発生する結果になる。廃棄物処分場が不足している昨今、これは深刻な問題となっている。

【0004】現在頻繁に行なわれている処理方法としては、廃棄物をシュレッダー処理する方法がある。ところがこのシュレッダー処理は廃棄物の容積を減少させるだけでなく、埋め立てれば廃棄物はそのままの状態でも何十年、何百年と残り、基本的な解決にはならない。仮にシュレッダーダストをマテリアルリサイクルするにしても、すべての部品が細かく粉砕されているため、例えば、銅等の有価価値の素材も、他の価値の低い素材と混合されてしまい、純度が落ち、回収効率が悪化してしまう等の問題を抱えている。

【0005】一方、生分解性ポリマーの利用としては、次に挙げるような2つの利点があると考えられる。1点目としては、電気製品の体積の大部分を占める筐体や構造体部分を生分解性素材で作製し、電子部品、基板等の非生分解性の部分を、例えばビス止めや嵌め込み構造等の間接に部分とすると、ある程度の解体処理で、リサイクルすべき部分と、そのまま廃棄できる部分を別々に処理できるため、回収効率が上がることが期待される。2点目として、例えば、ラジオ、マイク、首掛けTV、キーボード、ウォークマン、携帯電話、ラジカセ、イヤホン等の筐体の裏面を生分解性素材で作製する。このように人体に接触する機会が多い部分を生分

解性の素材で作製しておくことで、合成樹脂よりも安全性の高い電気製品を提供することができる。

【0006】しかしながら上記したような用途に用いられる生分解性ポリマーはどのような種類でも良いというわけではなく、電気製品の筐体、構造材として用いるには、それなりの物性が要求される。本発明者は、例えば、温度80℃、湿度80%の雰囲気中で48時間保持しても物性が低下しないことが最低限必要であることを知見した。

【0007】生分解性ポリマーは自然界や生体の作用で分解して、同化される有機材料であり、環境に適合した理想的な材料として開発されてきた。このような生分解性ポリマーとしては、例えばセルロース、デンプン、デキストラン、キチン等の多糖誘導体、例えばコラーゲン、カゼイン、フィブリン、ゼラチン等のペプチド等、例えばポリアミド、例えばポリビニルアルコール、例えばナイロン4、ナイロン2/ナイロン6共重合体等のポリアミド、例えば脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

【0008】生分解性ポリマーの代表例である脂肪族ポリエステル樹脂は、一般に融点が高く、実用的な成形品に適した物性（特に耐熱性、耐衝撃性）が不十分であり、無機フィラーの添加、結晶核剤の添加による結晶化速度の向上、ガラス転移点が高いゴム状性質を示す生分解性樹脂とのブレンド等、さまざまな検討が行われており、このようなプラスチックを用いた成形品に関しては、既にいくつかの特許出願がなされている（特開3-290461号公報、特開4-146952号公報、特開4-325526号公報等）。これらの成形物は、フィルムや包装材料として用いられており、特に耐久性は要求されていない。

【0009】一方、生分解性の脂肪族ポリエステル樹脂における電気製品、電子機器等の筐体への応用では、耐熱性と共に長期信頼性（恒温恒湿条件下での耐久性）が要求される。電気製品、電子機器の商品ライフはさまざまなものであるが、小型のオーディオ商品では、30℃、相対湿度80%の条件下で3～7年は物性が維持されることが必要である。電気製品、電子機器はさまざまな温度、湿度条件下で使用される環境を考慮すると、現状の生分解性ポリエステルでは、上述したように、長期信頼性の点で問題を有しているため、電気製品、電子機器等の筐体へ利用できなかった。現時点では、生分解性ポリマーは、脂肪族ポリエステル樹脂を中心に、農林水産用資材（フィルム、植栽ポット、釣糸、魚網等）、土木工資材（保水シート、植樹ネット、土壌等）、包装・包装分野（土、食品等が付着してリサイクルが難しいもの）等に利用され始めている。

【0010】上述したように、生分解性ポリエステル樹脂を電気製品、電子機器の筐体等に使用する場合、まず恒温恒湿（例えば80℃、相対湿度80%）条件下、少

なくとも48時間は物性低下が起こらないことが最低限必要である。現状の生分解性ポリエステル、例えば最も耐熱性の高いポリ乳酸においても、その成形物を温度80℃、相対湿度80%のエージングテストを48時間行くと、加水分解による分子重量低下が60%起こり(下記比較例1参照)、家電製品の筐体材料等への適用は困難な状況である。このような物性低下、すなわち加水分解が起きる要因として、例えばポリエステルの場合、高分子鎖末端のカルボキシル基が触媒的に分子鎖中のエステル結合を加水分解させることが知られている。本発明者らは、長期信頼性を確保するために、製品使用中は、生分解性プラスチック中のカルボキシル基、水酸基等の活性水素を有する官能基中の活性水素が触媒的に主鎖を加水分解しないようにすることで、物性(例えば強度、耐加水分解性、耐熱性)を維持し、廃棄後には加水分解、および自然界に一般に存在する微生物により分解されるプラスチック素材の創製に着手した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、長期信頼性を確保できる生分解性プラスチック素材、特に生分解性ポリエステル素材、さらにはこれに由来する成形物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電気製品、電子機器等の筐体材料用として生分解性を有するポリエステルの長期信頼性を確保するべく鋭意研究を重ねた結果、生分解性ポリエステル中の活性水素と反応しうる化合物を加えて活性水素と反応させ、活性水素量を低減し、特に組成物中の残留脂肪酸つまり酸価を所定量以下にすることで、長期信頼性の向上が達成されることを見出した。さらに、生分解性ポリエステルのみならず、アミド基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーにおいても、生分解性ポリエステル同様に処理することで、活性水素量が低減することも見出した。ここで、活性水素とは、炭素と水素の結合に比べて反応性が高い、酸基、窒素等と水素との結合を持つ化合物であり、例えばカルボキシル基：-COOH、水酸基：-OH、アミノ基：-NH₂、またはアミド結合：-NHCO-等である。

【0013】より詳しくは、これらの活性水素と反応し得る化合物、例えばカルボジミド化合物、ポリイソシアネート化合物等と生分解性プラスチック素材とを反応させ、例えば脂肪酸の量つまり酸価を所定量以下にコントロールすることで、例えば80℃、80%、48時間のエージングテスト後において、物性低下を起こさない長期信頼性を持つ筐体材料を作成でき、さらに処理を重ね、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、(1) 生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材、(2) 生分解性プラスチ

ック素材が、生分解性ポリエステル素材であることを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、(3) 生分解性プラスチック素材が、①生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの共重合体または②生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの混合物であることを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、(4)

活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材の酸価が、0.5以下であることを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、

(5) 温度80℃、相対湿度80%の恒温恒湿条件下で48時間エージングしても、酸価の昇下が0.2以下、かつ分子量の低下が10%以内であることを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、

(6) 活性水素が、生分解性プラスチック素材におけるカルボキシル基、水酸基、アミノ基およびアミド結合から選ばれる1つもしくは2以上の原子団に起因することを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、(7) 活性水素と反応し得る化合物が、カルボジミド基をもつ架橋剤であることを特徴とする前記

(1)に記載の生分解性プラスチック素材、(8) カルボジミド基をもつ架橋剤が、ジシクロヘキシルカルボジミドまたはジイソプロピルカルボジミドであることを特徴とする前記(7)に記載の生分解性プラスチック素材、(9) 当該塩基が含有されていることを特徴とする前記(1)に記載の生分解性プラスチック素材、(10) 当該塩基の二酸化イオン含有率が50%以上であることを特徴とする前記(9)に記載の生分解性プラスチック素材、(11) 当該塩基が、平均粒径50μm以下の粒子状を呈することを特徴とする前記

(9)に記載の生分解性プラスチック素材、(12) 生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材を成形した生分解性プラスチック成形物、(13) 生分解性プラスチック素材が、生分解性ポリエステル素材であることを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物、(14) 生分解性プラスチック素材が、①生分解性ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの共重合体または②生分解性

ポリエステルとアミノ基または／およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの混合物であることを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物、(15) 電気製品の筐体である前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物、(16) 活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材の酸価が、0.5以下であることを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物、(17) 温度80℃、相対湿度80%の恒温恒湿条件下で48時間エージングしても、酸価の昇下が0.2以下、かつ分

子量の低下が10%以内であることを特徴とする前記

(12)に記載の生分解性プラスチック成形物。(1

8) 活性水素が、生分解性プラスチック素材におけるカルボキシル基、水酸基、アミノ基およびアミド結合から選ばれる1つもしくは2以上の原子団に起因することを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物。(19) 活性水素と反応し得る化合物が、カルボジミド基をもつ架橋剤であることを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物。

(20) カルボジミド基をもつ架橋剤が、ジシクロヘキシルカルボジミドまたはジソプロピルカルボジミドであることを特徴とする前記(19)に記載の生分解性プラスチック成形物。(21) 珪酸塩類が含有されていることを特徴とする前記(12)に記載の生分解性プラスチック成形物。(22) 珪酸塩類の二酸化ケイ素含有率が50%以上であることを特徴とする前記(21)に記載の生分解性プラスチック成形物。(23) 珪酸塩類が、平均粒径50μm以下の粒子状を呈することを特徴とする前記(21)に記載の生分解性プラスチック成形物。(24) 生分解性プラスチック素材に、溶融前、溶融時または溶融後に活性水素と反応し得る化合物を添加し混合した後、成形することを特徴とする生分解性プラスチック成形物の製造方法。(25) 成形が、フィルム成形、押出成形または射出成形により行われることを特徴とする前記(24)に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。(26) 生分解性プラスチック素材に、溶融前、溶融時または溶融後に活性水素と反応し得る化合物および珪酸塩類を同時にまたは別々に添加し混合した後、成形することを特徴とする生分解性プラスチック成形物の製造方法。(27) 成形が、フィルム成形、押出成形または射出成形により行われることを特徴とする前記(26)に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。(28) 珪酸塩類の二酸化ケイ素含有率が50%以上であることを特徴とする前記(26)に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。(29) 珪酸塩類が、平均粒径50μm以下の粒子状を呈することを特徴とする前記(26)に記載の生分解性プラスチック成形物の製造方法。に關する。

【0015】
【発明の実施の形態】本発明で用いられる生分解性プラスチックの定義は、使用後は自然界において微生物が関与して低分子化合物、最終的に水と二酸化炭素に分解するプラスチックである(生分解性プラスチック研究会、ISO/TC2-07/SC3)。このような生分解性プラスチックの原料となる生分解性ポリマーとしては、例えば、セルロース、デンプン、デキストラン、キチン等の多糖誘導体、例えばコラーゲン、カゼイン、フィブリン、ゼラチン等のペプチド等、例えばポリアミノ酸、例えばポリビニルアルコール、例えばナイロン4、ナイ

ロン2/ナイロン6共重合体等のポリアミド、例えばポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリコハク酸エステル、ポリシウ酸エステル、ポリヒドロキシ酪酸、ポリジグリコール酸ブチレン、ポリカプロラクトン、ポリジオキサノン等のポリエステル等が挙げられ、多くの種類があり、本発明でも用いることが可能である。すなわち生分解性ポリマーは自然界や生体の作用で分解して、同化される有機材料であり、環境に適合した理想的な材料であり、本発明の目的を損なわなければ、どのような材料でもかまわない。中でも、特に好ましいのは、生分解性ポリエステルである。

【0016】本発明で用いられる生分解性プラスチックは、本発明の目的を損なわない限り、生分解性ポリエステル、生分解性ポリエステルとアミノ基または/およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの共重合体、あるいは生分解性ポリエステルとアミノ基または/およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとの混合物であってもかまわない。アミノ基または/およびアミド結合を有する生分解性ポリマーとしては、例えばポリアミノ酸またはナイロン等の生分解性ポリアミド等が挙げられる。

【0017】本発明で用いられる生分解性ポリエステルとは、主鎖にエステル結合、 $-CO-O-$ を有する高分子で、本発明で使用する生分解性ポリエステルとしては、例えば微生物によって代謝されるポリエステルを挙げることができ、中でも成形性、耐熱性、耐衝撃性を有する脂肪族ポリエステル樹脂が好ましい。上記脂肪族ポリエステル樹脂としては、例えばポリシウ酸エステル、ポリコハク酸エステル、ポリヒドロキシ酪酸、ポリジグリコール酸ブチレン、ポリカプロラクトン、ポリジオキサノン、例えば乳酸、リンゴ酸もしくはグルコ酸等のオキシ酸の重合体またはこれらの共重合体等のヒドロキシルカルボン酸系脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。中でも特にポリ乳酸に代表されるヒドロキシルカルボン酸系脂肪族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0018】本発明で用いられる生分解性ポリエステルは、自他公知の方法に従って合成できる。例えば、①ラクチド法、②多価アルコールと多価基酸との重縮合、または③分子内に水酸基とカルボキシル基とを有するヒドロキシルカルボン酸の分子間重縮合等が挙げられる。

【0019】ラクチド法とは、環状ジエステルおよび対応するラクトン類の開環重合による方法である。このような環状ジエステルの例としては、例えば、ラクチド、グリコリド等、また、ラクトンとしては、例えばε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0020】多価アルコールと多価基酸との重縮合で用いられる多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチレングリコール、

1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられ、またこれに使用される多塩基酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、例えばアジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸、無水コハク酸、マイレン酸、無水マイレン酸、フマル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、例えば1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸類が代表例として例示できるが、本発明では、脂肪族ポリエステルであることが好ましいので、原料となる多価アルコール、多塩基酸とも、脂肪族化合物であることが好ましい。

【0021】また、分子内に水酸基とカルボキシル基とを有するヒドロキシルカルボン酸の分子間重合合としては、対応するヒドロキシルカルボン酸の脱水縮合反応により得ることができる。このようなヒドロキシルカルボン酸としては、例えば乳酸、2-ヒドロキシ酢酸、2-ヒドロキシプロパン酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシヘキサ酸、2-ヒドロキシヘプタン酸、2-ヒドロキシオクタン酸、2-ヒドロキシ2-メチルプロパン酸、2-ヒドロキシ2-メチル酪酸、2-ヒドロキシ2-エチル酪酸、2-ヒドロキシ2-メチル吉草酸、2-ヒドロキシ2-エチル吉草酸、2-ヒドロキシ2-ブチル吉草酸、2-ヒドロキシ2-ブチルヘキサ酸、2-ヒドロキシ2-メチルヘキサ酸、2-ヒドロキシ2-エチルヘキサ酸、2-ヒドロキシ2-プロピルヘキサ酸、2-ヒドロキシ2-ペンチルヘキサ酸、2-ヒドロキシ2-メチルヘプタン酸、2-ヒドロキシ2-エチルヘプタン酸、2-ヒドロキシ2-ブチルヘプタン酸、2-ヒドロキシ2-ペンチルヘプタン酸、2-ヒドロキシ2-ヘキシルヘプタン酸、2-ヒドロキシ2-メチルオクタン酸、2-ヒドロキシ2-エチルオクタン酸、2-ヒドロキシ2-ブチルオクタン酸、2-ヒドロキシ2-ペンチルオクタン酸、2-ヒドロキシ2-ヘキシルオクタン酸、2-ヒドロキシ2-ヘプチルオクタン酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシペンタン酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、3-ヒドロキシヘプタン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシ3-メチルブタン酸、3-ヒドロキシ3-メチルペンタン酸、3-ヒドロキシ3-エチルペンタン酸、3-ヒドロキシ3-メチルヘキサ酸、3-ヒドロキシ3-ブチルヘキサ酸、3-ヒドロキシ3-メチルヘプタン酸、3-ヒドロキシ3-エチルヘプタン酸、3-ヒドロキシ3-ブチルヘプタン酸、3-ヒドロキシ3-メチルオク

タン酸、3-ヒドロキシ3-エチルオクタン酸、3-ヒドロキシ3-ブチルオクタン酸、3-ヒドロキシ3-ペンチルオクタン酸、3-ヒドロキシ3-ヘキシルオクタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシペンタン酸、4-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシヘプタン酸、4-ヒドロキシオクタン酸、4-ヒドロキシ4-メチルペンタン酸、4-ヒドロキシ4-メチルヘキサ酸、4-ヒドロキシ4-エチルヘキサ酸、4-ヒドロキシ4-メチルヘプタン酸、4-ヒドロキシ4-エチルヘプタン酸、4-ヒドロキシ4-メチルオクタン酸、4-ヒドロキシ4-エチルオクタン酸、4-ヒドロキシ4-ブチルオクタン酸、5-ヒドロキシペンタン酸、5-ヒドロキシヘキサ酸、5-ヒドロキシヘプタン酸、5-ヒドロキシオクタン酸、5-ヒドロキシ5-メチルヘキサ酸、5-ヒドロキシ5-メチルヘプタン酸、5-ヒドロキシ5-エチルヘプタン酸、5-ヒドロキシ5-メチルオクタン酸、5-ヒドロキシ5-エチルオクタン酸、6-ヒドロキシヘキサ酸、6-ヒドロキシヘプタン酸、6-ヒドロキシオクタン酸、6-ヒドロキシ6-メチルヘプタン酸、6-ヒドロキシ6-メチルオクタン酸、6-ヒドロキシ6-エチルオクタン酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、7-ヒドロキシオクタン酸、7-ヒドロキシ7-メチルオクタン酸、または8-ヒドロキシオクタン酸等の脂肪族ヒドロキシルカルボン酸およびそれらから誘導されるオリゴマーが挙げられる。

【0022】ヒドロキシルカルボン酸系脂肪族ポリエステル樹脂を製造するための触媒としては、スズ、アンチモン、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム化合物を例示することができる。中でもスズ系触媒、アルミニウム系触媒が好ましく、オクチル酸スズ、アルミニウムアセチルアセトナートが特に好適である。

【0023】上記ヒドロキシルカルボン酸系脂肪族ポリエステル樹脂の中でも、ラクチド開環重合により得られるポリ-L-乳酸が、加水分解されてL-乳酸になると共にその安全性も確認されているために特に好ましいが、本発明で使用するヒドロキシルカルボン酸系脂肪族ポリエステル樹脂はこれに限定されることなく、従ってその製造に使用するラクチドについても、L-体に限定されるものではない。

【0024】本発明に係る活性水素と反応し得る化合物としては、ポリエステル樹脂の末端官能基であるカルボン酸および水酸基、または共重合体または混合物として含有されている生分解性ポリマーのアミノ基または/およびアミド結合の水素と反応性を有する化合物、例えばカルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、またはオキサゾリン系化合物等が適用可能であるが、特にカル

ポリジミド化合物がポリエステルと溶融混練でき、少量添加で加水分解性を調整できるため好適である。また、これら活性水素と反応し得る化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】カルボジミド化合物は、カルボジミド基をもつ架橋剤であり、分子中に1個以上のカルボジミド結合（ $-N=C=N-$ ）を有する化合物（ポリカルボジミド化合物を含む）である。その製造方法としては、例えば、触媒として有機リチウム化合物（O、O-ジメチル-（3-メチル-4-ニトロフェニル）ホスホロチオエート、O、O-ジメチル-（4-メチルチオ）フェニル）ホスホロチオエート、O、O-ジエチル-（2-エチルプロピル-6-メチルピリジン-4-イル）ホスホロチオエート等）または有機金属化合物（ロジウム錯体、チタン錯体、タングステン錯体、パラジウム錯体等）を用い、各種ポリイソシアネートを約70℃程度以上の温度で、無溶媒または不活性溶媒（ヘキサン、ベンゼン、ジオキサン、クロホルム等）中で、脱炭酸重合反応に付することにより合成することができるものを挙げることができる。

【0026】上記カルボジミド化合物に含まれるモノカルボジミド化合物としては、ジシクロヘキシルカルボジミド、ジイソプロピルカルボジミド、ジメチルカルボジミド、ジイソブチルカルボジミド、ジオクチルカルボジミド、 α -ブチルイソプロピルカルボジミド、ジフェニルカルボジミド、ジ- α -ナフチルカルボジミド等を例示することができ、これらの中では、工業的に入手が容易であるという面から、ジシクロヘキシルカルボジミドまたはジイソプロピルカルボジミドが特に好適である。

【0027】ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジシクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、キリレンジイソシアネート、テトラメチルキリレンジイソシアネート、水素添加キリレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、イソホロ

ンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートまたは3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。本発明では、市販のポリイソシアネート化合物を実施例で用いており、コロナート（日本ポリウレタン製；水添ジフェニルメタンジイソシアネート）またはミリオネート（日本ポリウレタン製）等の芳香族イソシアネートアダクト体が適用可能であるが、溶融ブレンドの場合、液状より固形物、例えばイソシアネート基をマスク剤（多価脂肪族アルコール、芳香族ポリオール等）でブロックしたポリイソシアネート化合物の使用が好ましい。

【0028】オキサソリン系化合物としては、例えば、2, 2'-o-フェニレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-m-フェニレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-p-フェニレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-p-フェニレンビス（4-メチル-2-オキサソリン）、2, 2'-m-フェニレンビス（4-メチル-2-オキサソリン）、2, 2'-p-フェニレンビス（4, 4'-ジメチル-2-オキサソリン）、2, 2'-m-フェニレンビス（4, 4'-ジメチル-2-オキサソリン）、2, 2'-エチレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-テトラメチレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-ヘキサメチレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-オクタメチレンビス（2-オキサソリン）、2, 2'-エチレンビス（4-メチル-2-オキサソリン）、または2, 2'-ジフェニレンビス（2-オキサソリン）等が挙げられる。

【0029】生分解性プラスチックを生分解性プラスチック中の活性水素と反応し得る化合物で処理する方法は、通常、生分解性プラスチックに活性水素と反応し得る化合物を溶融前、溶融時あるいは溶融後に添加し、溶融し混合することにより行われる。活性水素と反応し得る化合物の添加量は、生分解性プラスチックの約0.1～5重量％程度であることが好ましい。しかし、本発明の活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材の長期信頼性、使用後の生分解速度は、配合する活性水素と反応し得る化合物の種類および配合量によりその遅延を調節することができるので、目的とする製品に応じ、配合する活性水素と反応し得る化合物の種類および配合量を決定すればよい。また、活性水素と反応し得る化合物は、単独でも、二種以上を併用して使用してもかまわない。

【0030】上述したように、生分解性プラスチックと活性水素と反応し得る化合物の混合は、生分解性プラスチック溶融前、溶融時、あるいは溶融後のいつでもかまわない。すなわち、溶融して、活性水素と反応し得る化合物と充分に混合すれば、いつでもかまわない。

【0031】活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック中の活性水素を定量するには、例え

ば、残留脂肪量を、つまり酸価を測定する方法が挙げられる。本発明では、主として生分解性ポリエステルを素材としており、該素材中には、カルボキシル基および水酸基が存在している。酸価を測定することは、生分解性ポリエステル中のカルボキシル基を定量することになり便宜上活性水素を定量していることになる。酸価とは、脂肪酸等の脂肪 1 g 中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数である。以下に酸価を測定する好ましい一態様について、説明する。

【0032】酸価を測定するための試薬としては、0.02 N KOH-EtOH (KOH は水酸化カリウムを、EtOH はエタノールを示す。以下同じ) 溶液、フェノールフタレイン溶液およびフェノールレッド溶液を用いる。各溶液の調製方法を以下に記述する。

【0033】0.02N KOH-EtOH 溶液の好ましい一調製方法としては、水酸化カリウム (KOH) 約 0.35 g をイオン交換水 5 mL に溶解し EtOH を加えて 250 mL とし、ガラスまたはゴム栓で密栓した容器に入れ 24 時間放置する。上澄液を別の透光した瓶に速やかに傾斜しゴム栓で密栓する。透光したビンに密栓して保存する。ついでこの試薬を、0.02N 塩酸を用いて標定を行う。0.02N 塩酸 5 mL を正確に量り、イオン交換水 10 mL を加え指示薬としてフェノールフタレイン試薬を例えば 2 滴加え、調整した 0.02N KOH-EtOH 溶液で淡紅色を呈するまで滴定し、ファクターを算出する。

【0034】フェノールフタレイン溶液の好ましい一調製方法としては、フェノールフタレイン 0.025 g を EtOH (95%) 2.5 mL に溶解し、イオン交換水で 25 mL にする方が挙げられる。この試薬は、溶液の pH が pH 8、3 以下では無色であり、pH 8、3 ~ 10、0 では紅色を呈する。

【0035】フェノールレッド溶液の好ましい一調製方法としては、フェノールレッド 0.025 g を EtOH (95%) 5 mL に溶解し、イオン交換水で 25 mL にする方が挙げられる。この試薬は、溶液の pH が pH 6、8 以下の時は黄色、pH 8、4 以上では赤色を呈する。

【0036】調製された試薬を用いて、酸価を測定する好ましい一態様としては、生分解性ポリエステル素材として、例えばポリ乳酸を、0.1 mg 精秤し、クロロホルム 10 mL に溶解し、ベンジルアルコール 10 mL を加える。指示薬として、フェノールレッドを使用し、0.02 N KOH-EtOH 溶液で黄色から淡紅色に変化するところを終点とする方法が挙げられる。この時の体積を V mL とする。同様に、ブランクであるベンジルアルコール 10 mL + クロロホルム 10 mL も測定する。この時の体積を V₀ mL とする。

【0037】試料 1 g ありに含まれる遊離脂肪酸を中和するために必要な KOH の重量 (mg) は、以下の式で求むられる。

$$AV \text{ (酸価)} = \{ (V - V_0) \times 0.02 \times F \times 56.50$$

11) / 5

上記式中、F は 0.02N KOH-EtOH 溶液のファクター、V は試料の測定に要した 0.02N KOH-EtOH 溶液の体積 (mL)、V₀ はブランクの測定に要した 0.02N KOH-EtOH 溶液の体積 (mL)、S は試料重量 (g) を表す。

【0038】また、活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチックの活性水素を定量する他の方法としては、グリニャール試薬と反応させる方法が挙げられる。この方法では、先の方法とは異なり、カルボキシル基だけでなく、水酸基、アミノ基等も定量できるため、ポリエステルとポリアミドとの共重合体またはポリエステルとポリアミドとの混合物にも適用できる。活性水素はヨウ化メチルマグネシウムと定量的に反応してメタンを発生する。この反応を活性水素定量装置の反応管中で行い、発生したメタンガスはガスビュレットに集め、その体積を測定することで、活性水素が定量できる。グリニャール試薬として、ヨウ化メチルマグネシウムの他、例えば異化フェニルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等、自体公知のグリニャール試薬が挙げられる。

【0039】活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材のエージング前の酸価は、約 0.5 程度以下であることが好ましい。約 0.5 程度以下であると、活性水素による生分解性プラスチックの加水分解が起こりにくくなり、80℃、80%の恒温恒湿条件での 48 時間のエージングに耐えることができる生分解性プラスチック素材を得ることができる。

【0040】活性水素と反応し得る化合物で処理した生分解性プラスチック素材におけるエージング後の酸価の上界は、約 0.2 程度以下であることが好ましい。さらに、その分子量の低下は、10% 以下であることが好ましい。これらの範囲内であれば、電気製品の筐体等に使用したとき等の長期信頼性が確保できる。

【0041】本発明の生分解性プラスチック素材は、エージング前の酸価が 0.5 を超えない範囲で、補強材、無機または有機フィラー、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等の他、滑剤、ワックス類、着色剤、結晶化促進剤、デンプンのような分解性を有する有機物を併用していてもよく、単独で用いても、複数の組み合わせで用いてもかまわない。

【0042】前記補強材としては、例えばガラスマイクロビーズ、炭素繊維、チョーク、例えばノボキュライト (Inovaculite) のような石英、アスベスト、長石、雲母、タルク、ウォラストナイトのような酸イオン、カオリン等が挙げられる。また、無機フィラーとしては例えば炭素、二酸化珪素の他、アルミナ、シリカ、マグネシア、またはフェライト等の金属酸化物微粒子、例えばタルク、マイカ、カオリン、ゼオライト等の珪酸塩類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、またはフラーレン等の微粒子等

が、また、有機フィラーとしては例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、またはテフロン（登録商標）樹脂が挙げられる。中でも、炭素、二酸化珪素が好ましい。上記フィラーは1種または2種以上を混合して使用してもかまわない。無機フィラーとしての珪酸塩類は、難燃剤としても機能する。かかる無機フィラーとして好適な珪酸塩類としては、二酸化ケイ素含有率が約50%以上である珪酸塩類がより好ましい。これは、珪酸塩類が天然由来の鉱物から採取されることから、珪酸塩類以外の物質（例えば、 HgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 など）がある程度の含有されてしまう故である。ただし、難燃のための無機系フィラーとしての効果は、不純物により阻害されないことが好ましい。本発明で用いる上述の添加物の形状は特に限定されないが、粒状であることが好ましい。その粒子径は、添加物の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、無機フィラーとして珪酸塩類を用いる場合、かかる珪酸塩類のレーザー回折法により求められる平均粒径は約50 μm 以下であることが好ましい。この場合において粒径分布は問わない。

【0043】前記酸化防止剤としては、例えばフェノール系、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、またはキノリン系酸化防止剤等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、1,6-ヘキサジニオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等の C_{12-14} アルキレンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等の C_{12-14} アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、例えばトリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のジまたはトリオキシ C_{12-14} アルキレンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、例えばグリセリントリス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等の C_{12-14} アルカントリオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、例えばペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等の C_{12-14} アルカンテトラオールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、例え

ば n -オクタデシル-3-（4',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、 n -オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、ステアリル-2-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、 N , N , N' -ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド）、3,9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、または1,1,3,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール）ブタン等が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、 N , N' -ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、または N -フェニル- N' -シクロヘキシル-1,4-フェニレンジアミン等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、例えば、トリソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノルフェニルホスファイト、ジフェニルソデシルホスファイト、フェニルジソデシルホスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイト、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2-*t*-ブチルフェニル）フェニルホスファイト、トリス〔2-（1,1-ジメチルプロピル）-フェニル〕ホスファイト、トリス〔2,4-（1,1-ジメチルプロピル）-フェニル〕ホスファイト、トリス（2-シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル）ホスファイト等のホスファイト化合物、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-*p*-アニシルホスフィン、*p*-アニシルジフェニルホスフィン、*p*-トリルジフェニルホスフィン、ジ-*p*-アニシルフェニルホスフィン、ジ-*p*-トリルフェニルホスフィン、トリ-*m*-アニルホスフィン、トリ-2,4,6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-2,4,6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィ

ラックBWのようなニグロシン染料、オイルブルー、またはアルカリブルー等が挙げられる。また着色剤は単独または二種以上使用してもかまわない。

【0049】前記結晶化促進剤としては、例えば、 p -トールチル安息香酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機酸塩類；例えば炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク等の無機塩類；例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物等が挙げられる。これらの結晶化促進剤は、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0050】本発明で用いられる生分解性プラスチック素材を成形することで、生分解性プラスチック成形物が得られる。生分解性プラスチック成形物としては、例えばラジオ、マイク、TV、キーボード、携帯型音楽再生機、パソコン等の電気製品の筐体等を用いることができる。

【0051】本発明の生分解性プラスチック素材を原料として用い、自体公知の製造方法に従って、例えば電気製品の筐体と製造してよい。成形のために種々の公知の手段が、成形品の種類に応じて選択され得る。成形方法としては、例えば、フィルム成形、押出成形または射出成形等が挙げられ、中でも特に射出成形が好ましい。押出成形または射出成形は、定法に従い、自体公知の例えば単軸押出機、多軸押出機、タンデム押出機等の押出成形機、または例えばインラインスクリュース射出成形機、多層射出成形機、二頭式射出成形機等の射出成形機で行うことができ、所望の形状に成形する。

【0052】成形の好ましい方法としては、該生分解性プラスチックおよび活性水素と反応し得る化合物を、約20L程度のヘンシェルミキサーにて約500rpm程度で約2分間程度混合し、その後約220℃程度に調節した二軸押出機で溶融混練してペレットを得る。このペレットを使用して、例えば電気製品の筐体が常法に従って製造される。

【0053】

【実施例】ここで、実際に本発明に係わる生分解性ポリエステルとして実施例を行ったが、本発明はこれに限定されるものではない。また、実施例における分子量は、重量平均分子量（ポリスチレン換算分子量）であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した。

装置：MILLIPORE Waters600E system controller
検出器：UV（Waters484）およびRI（Waters410）
標準サンプル：ポリスチレン
濃度が0.15重量%となるように、試料をクロロホルムに溶解させ、2時間ほど攪拌後、溶液をφ0.25μmのフィルターを通して、サンプルとした。

【0054】【実施例1】ポリ乳酸（商品名：レイシア

H100J、三井化学製）に、活性水素と反応し得る化合物として、カルボジイミド（商品名：カルボジイミド10B、日清紡製）を1重量%添加して、185℃の混練温度で5分間混練した。酸価は、1.8から0.1に低減した。混練物を5cm角、厚さ1mmの板状に成形し、80℃、湿度80%の条件で48時間エージングした。酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。

【0055】【実施例2】実施例1と同様に、カルボジイミドの添加量を0.5重量%または0.8重量%と変えて混練し、試験片を作製した。カルボジイミド0.5重量%添加で酸価は0.8、0.8重量%添加で酸価は0.5であった。80℃、湿度80%で48時間エージングしたところ、カルボジイミド0.8重量%添加の試片では、酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。一方、カルボジイミド0.5重量%添加の試片の場合、酸価が0.8から5.2に増加し、分子量が60%低下した。

【0056】【実施例3】ポリプロラクタム（商品名：セルグリーン、グレード：PH、ダイセル化学製）、ポリブチレンサクシネート（商品名：ビオノーレ#1000、昭和化学製）について、カルボジイミド（商品名：カルボジイミド10B、日清紡製）を1重量%添加して実施例1と同様に混練物を作製した。混練物の酸価は、それぞれ0.4と0.2であった。80℃、湿度80%、48時間エージングしたが、両方とも酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。

【0057】【実施例4】カルボジイミドの代わりにブロック型ポリウレタン（日本ポリウレタン製、ミリオネートMS50、イソシアネート基量：15%）を1重量%添加し、あとは実施例1と同様に、試験片を作製した。酸価は0.2に低減した。実施例1と同条件でエージングしたが、酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。

【0058】【実施例5】実施例1の試験片について、湿度を80%一定にして、温度を85、80、75、70、65℃と変えてエージングを行い、酸価および分子量変化を測定した。85℃では、48時間まで変化が起らないが、72時間経過すると、酸価が0.8に増加し、96時間後には、酸価は5.1に増加し、分子量は60%低下した。従って、85℃では、3日間のエージングでは酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。同様に、80℃では、5日間、75℃では、8日間、70℃では14日間、65℃では20日間、酸価の上昇は0.2以下、および分子量低下は10%以内であった。

【0059】実施例5の結果を基に、酸価の上昇が0.2以下かつ分子量の低下が10%以内である時間（B）と温度とをプロットした図を図1（a）に示す。また、

反応速度の対数は、温度の逆数 ($1/\text{温度}$) に比例することが知られており (アレニウスの式)、図 1 (b) では、この法則に従い、温度の逆数 ($1/\text{温度}$) と時間の対数とをプロット (アレニウスプロット) した。このプロットは、直線関係を示し、傾きと切片より、酸価および分子量変化が観測されるまでの時間と温度の関係式が、以下の式で得られる。

$$t = \{10^{0.074 \times 11 / 273.15 + 0.001 \times 11 / 1 - 12.444}\} / 365$$

(式中、 t は、酸価および分子量変化が観測されるまでの時間 (年) である。) この式より、 30°C 、湿度 80% でエージングした場合、酸価の上昇および分子量低下が観測されるまでの時間は 3.2 年となった。従って、活性水素と反応し得る化合物を加え、酸価を 0.5 以下に制御すれば、少なくとも、 30°C 、相対湿度 80% の環境下で、3 年は物性を確保できることが予想される。

【0060】 (実施例 6) 実施例 5 と同様に、カルボジイミドの添加量を 2 重量% に変えて、同様な実験を行い、図 1 と同様に、酸価の上昇が 0.2 以下かつ分子量の低下が 10% 以内である時間 (日) と温度とをプロットした図を図 2 (a) に示す。また、アレニウスプロットした図を図 2 (b) に示す。先と同様に、このプロットは、直線関係を示し、傾きと切片より、酸価および分子量変化が観測されるまでの時間と温度の関係式が、以下の式で得られる。

$$t = \{10^{0.113 \times 11 / 273.15 + 0.001 \times 11 / 1 - 14.444}\} / 365$$

(式中、 t は、酸価および分子量変化が観測されるまでの時間 (年) である。) この式より、 30°C 、湿度 80% でエージングした場合、酸価の上昇および分子量低下が観測されるまでの時間は 7.9 年となった。初期の酸価を 0.5 以下にし、活性水素と反応し得る化合物添加量を実施例 5 の 2 倍にすれば、実施例 1 のエージング条件で、8 年間物性を保持できることが予想され、活性水素と反応し得る化合物添加量を調整することで、商品のライフに於いて物性の保証期間を設定できることがわかった。

【0061】 実施例 6 の各温度のサンプルについて、各温度、湿度 80% でエージングした時の時間に対する酸価の変化を図 3 (a) に、および分子量の変化を図 3 (b) に示した。実施例 6 より、添加剤の量を調整することで、商品のライフに於いて物性の保証期間を設定できることが知見され、さらに、図 3 より、一定の保持期間を経過した後は、加水分解が加速され、良好な生分解性を示すことが知見された。また、その加水分解性は、活性水素と反応し得る化合物が入っていない場合 (生分解性ポリエステル) と同等であった。すなわち、使用期間中は物性が保持され、物性の保持期間が終了すると、生分解性ポリエステルと同等の生分解性が発現できることがわかった。

【0062】 (比較例 1) 実施例 1 と同様に、ポリ乳酸 (三井化学製および島津製作所製) 2 種類について、活性水素と反応し得る化合物を加えずに、実施例 1 と同条件でエージングを行った。それぞれの酸価は、共に 1.8 であった。エージング後には、分子量がともに 60% 低下し、曲げ強度が $1/10$ に低下したため、到底筐体として使用できるものではなかった。

【0063】 (比較例 2) 実施例 3 で使用したポリカポラクトン (商品名: セルグリン、グレード: PH、ダイセル化学製)、ポリブチレンサクシネート (商品名: ビオノーレ #1000、昭和高分子製) について、活性水素と反応し得る化合物を添加せずに、実施例 1 と同様に混練物を作製した。実施例 1 と同条件 (80°C 、湿度 80%、48 時間) でエージングした結果、分子量が 80% 低下したため、到底筐体として使用できるものではなかった。

【0064】 (発明の効果) 本発明の生分解性プラスチック素材は、化石原料を使用しない生分解性を有するプラスチック、特に生分解性ポリリステルの保存安定性 (30°C 、湿度 80% で 3 年) を確保する組成であり、電気製品やコンピュータの筐体等の耐久材用途に実用可能となる。この生分解性プラスチック成形物は、保存安定の期間を経過すると、その後は、活性水素と反応し得る化合物が無い状態とほぼ同等の加水分解性を示し、微生物を含む培養液中または土壌中において分解し、消失する。これにより、廃棄物の減容化が可能である。また、簡単な操作により製造できるため、有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) 実施例 5 における酸価の上昇が 0.2 以下かつ分子量の低下が 10% 以内である時間 (日) と温度 ($^\circ\text{C}$) とをプロットした図である。

(b) 実施例 5 における酸価の上昇が 0.2 以下かつ分子量の低下が 10% 以内である時間の対数 (\log (日)) と温度の逆数 ($1/\text{温度}: 1/\text{K}$) とをプロットした図である。

【図 2】 (a) 実施例 6 における酸価の上昇が 0.2 以下かつ分子量の低下が 10% 以内である時間 (日) と温度 ($^\circ\text{C}$) とをプロットした図である。

(b) 実施例 6 における酸価の上昇が 0.2 以下かつ分子量の低下が 10% 以内である時間の対数 (\log (日)) と温度の逆数 ($1/\text{温度}: 1/\text{K}$) とをプロットした図である。

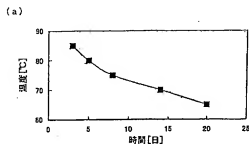
【図 3】 (a) 実施例 6 における各温度での生分解性ポリエステルの物性の保持時間 (日) に対する酸価の変化をプロットした図である。図中、黒四角は 85°C 、白抜き四角は 80°C 、白抜き三角は 75°C 、白抜き四角は 70°C でエージングした結果である。相対湿度は 80% である。

(b) 実施例 6 における各温度での生分解性ポリエステル

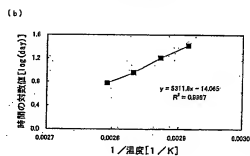
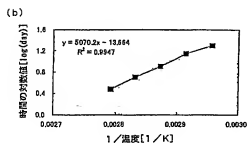
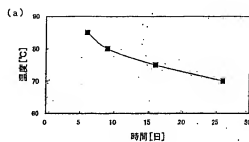
ルの物性の保持時間(日)に対する重量平均分子量減少率(%)をプロットした図である。図中、黒四角は85℃、白抜きひし形は80℃、白抜き三角は75℃、白抜き

き四角は70℃でエージングした結果である。相対湿度は80%である。

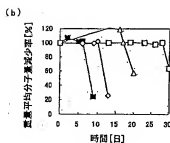
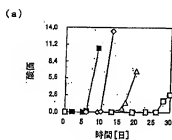
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 森 浩之
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 野口 勉
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

F ターム (参考) 4F071 AA43 AA44 AB26 AC09 AE02
AF52 AG05 AH05 AH12 AH16
BB05 BB06 BC01 BC03 BC04
4J002 CF00W CF03W CF05W CF06W
CF07W CF11X CF13X CF18W
CF19W CF20X CL003 DJ007
DJ017 DJ037 DJ047 DJ057
EP026 EP036 F0017 F005
F006 F007 F009 F013 F0146
FD17 GG01 GQ00
4J029 AA02 AA03 AA05 AB01 AB07
AC01 AC02 AE01 BA02 BA03
BA05 BA09 BA10 CA01 CA02
CA04 CA06 CB03A CB04A
CB05A CC05A EA02 EA03
EA05 EG00 EG02 EG05 EG07
EG08 EG09 JE20
4J200 AA01 AA02 AA04 AA06 AA10
AA16 AA19 BA01 BA03 BA05
BA09 BA10 BA11 BA12 BA13
BA14 BA15 BA16 BA17 BA18
BA19 BA29 CA01 OA26 EA04
EA11 EA21